

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-044548

(43)Date of publication of application : 17.02.2005

---

(51)Int.Cl. H01M 8/02  
H01B 1/06  
H01M 8/10

---

(21)Application number : 2003-200740

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 23.07.2003

(72)Inventor : TAKAMI MASAYOSHI  
YOSHIDA TOSHIHIKO  
TANIGUCHI TAKUMI  
OSAWA TOSHIYUKI  
MATSUDA TOSHIHIKO

---

(54) PROTON EXCHANGE BODY, PROTON EXCHANGE FILM, AND FUEL CELL USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton exchange body and a proton exchange film consisting of an ionic liquid which demonstrate a high proton conductivity without depending on the existence of water and which is stable and can be used suitably as a proton exchange body of a fuel cell.

SOLUTION: The proton exchange body comprises an ionic liquid which is obtained by acid-base reaction of an alkaline substance that is one or more of a compound selected from a group made of 1-methyl imidazole, 4-methyl imidazole, 2-ethyl-4-methyl imidazole, 1-methyl pyrazole, 1,2,4-triazole, or 5-methyl-benzimidazole with an organic acid.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

The proton exchanger characterized by having the ionic liquid obtained by the acid-base reaction of an alkali and an organic acid.

[Claim 2]

The proton exchanger according to claim 1 by which equimolar mixing of said alkali and said organic acid is carried out.

[Claim 3]

The proton exchanger according to claim 1 in which said organic acid exists superfluously on mol criteria to said alkali.

[Claim 4]

Either [ at least ] said alkali or said organic acid is a proton exchanger with the melting point of 20 degrees C or less according to claim 1 to 3.

[Claim 5]

The proton exchanger according to claim 1 to 4 which is hydrophobicity.

[Claim 6]

Said alkali is a proton exchanger according to claim 1 to 5 which is a cyclic compound.

[Claim 7]

Said alkali is a proton exchanger according to claim 1 to 6 which is a nitrogen-containing compound.

[Claim 8]

Said nitrogen-containing compound is a proton exchanger according to claim 7 which is a compound with an imidazole frame, a pyrazole frame, and/or a triazole frame.

[Claim 9]

Said nitrogen-containing compound is a proton exchanger according to claim 8 which has an imidazole frame, a pyrazole frame, and/or a triazole frame, and has one or more alkyl groups.

[Claim 10]

Said alkyl group is a proton exchanger according to claim 9 which is a methyl group.

[Claim 11]

Said nitrogen-containing compound is a proton exchanger according to claim 8 which are one or more compounds chosen from the group which consists of 1-methyl imidazole, 4-methyl imidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 1-methyl pyrazole, 1 and 2, 4-triazole, and 5-methyl-benzimidazole.

[Claim 12]

Said organic acid is a proton exchanger according to claim 1 to 11 which is a carboxylic acid.

[Claim 13]

The proton exchanger according to claim 1 to 12 which has the gelation ingredient which consists of a high molecular compound.

[Claim 14]

Said gelation ingredient is a proton exchanger containing a polar group according to claim 13.

[Claim 15]

The proton exchanger according to claim 1 to 14 which has the reinforcing materials compound-ized by said ionic liquid.

[Claim 16]

Proton exchange film characterized by consisting of a proton exchanger according to claim 13 to 15.

[Claim 17]

The fuel cell characterized by carrying out two or more laminatings of the fuel cell cel which consists of a separator which \*\*\*\* the reaction pole which \*\*\*\* both sides of the solid polymer electrolyte which consists of proton exchange film according to claim 16, and this solid polymer electrolyte, and this reaction pole.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the proton exchanger used suitable for a fuel cell in more detail about the proton exchanger using the new proton conductivity matter. Furthermore, this invention relates to the proton exchange film and fuel cell which used this proton exchanger.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Development is activating the solid polymer electrolyte form fuel cell (PEFC) using a macromolecule proton exchanger as the object for automobiles, or a dispersed-type power source. A generation of electrical energy is performed by the reaction of the following [ that PEFC uses the hydrogen as a fuel for an anode pole, and uses the oxygen as an oxidizer for a cathode pole ].

[0003]

Anode pole:  $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^-$

Cathode pole:  $2H^{++} + 1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$

The cathode pole bipolar plate which conveys the gaseous-diffusion layer for supplying at homogeneity the proton-exchange film which conveys the anode pole bipolar plate which collects and conveys the anode catalyst and the electron which draws out an electron to a catalyst bed from the gaseous-diffusion layer for supplying hydrogen to homogeneity and hydrogen as a basic factor for performing the above-mentioned cell reaction of PEFC, and a proton to a cathode pole side, the cathode catalyst which a proton and oxygen are made to react and generates water, and oxygen to a catalyst bed, and an electron to a cathode catalyst is mentioned. Many technical problems which originated in the physical properties of the proton exchange film also as systems, such as elevated-temperature-izing of an operating temperature, simplification of moisture management, and improvement in the starting performance at the time of low temperature, in addition to low-cost-izing of a catalyst, the proton exchange film, a bipolar plate, etc. for attaining utilization occur.

[0004]

The proton exchange film of perfluoro sulfonic acid system macromolecules, such as Nafion, is used for current and the proton exchange film. These film \*\*1 \*\*2 which cannot perform elevated-temperature operation since heat-resistant temperature is low Since the water in the film is frozen in low temperature 0 degree C or less moreover proton conductivity falls extremely by evapotranspiration of water in the operating temperature of 80 degrees C or more, in order that proton conductivity may be dependent on existence of water, the big technical problem on a system -- starting at the time of low temperature takes heating -- occurs. Therefore, these technical-problem solutions are asked for development of the system using a new proton exchange film technique and this new.

[0005]

Many film development is carried out as a measure for such a technical problem. For example, in development of the proton exchange film which aimed at high thermal resistance, development of hydrocarbon system polymers of defluorination system structure, such as polystyrene, the poly benzimidazole, and poly para-phenylene, is furthered. In a pyrosphere 100 degrees C or more, these do not solve the problem in the proton exchange film of the conventional perfluoro sulfonic acid system macromolecule in order to cause decline in the ionic conductivity by evapotranspiration of water.

[0006]

Then, development of the proton conductor independent of water is called for, and various anhydrous proton

conductors are proposed. For example, an anhydrous proton conductor is obtained by replacing an aqueous solvent by the solvation polymer (for example, polyethylene oxide (PEO), a polyvinyl pyrrolidone, polyethyleneimine, or a poly aminopropyl siloxane) which does not contain hydroxyl. Although the acid proton conductor is obtained by the system which dissolved orthophosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) into PEO, it has come to attain high conductivity by these systems.

[0007]

It is known that alkalis, such as an imidazole and a pyrazole, will discover high proton conductivity on the other hand. High conduction of a proton is observed also for the salt (others [  $\text{Im}/\text{HTFSI}$  ]) of these alkalis. An imidazole salt shows conductivity in a crystal solid-state, the temperature region more than the melting point shows the high conductivity beyond it further, and it is thought that it has a proton self-dissociative property (nonpatent literature 1).

[0008]

The ionic liquid which consists of these proton conductivity base matter recently is excellent in reduction resistance, and decomposition voltage is high, and since safety and a large temperature requirement show the description of a liquid, it inquires as an electrolyte of various electrochemistry devices, such as a rechargeable battery (nonpatent literature 2), an electric double layer capacitor (nonpatent literature 3), and a coloring matter sensitization mold solar battery (nonpatent literature 4).

[0009]

As the main descriptions of an ionic liquid,

- (1) Although it is a liquid near ordinary temperature, vapor pressure is not shown in an elevated temperature (non-volatile).
- (2) What the congealing point does not freeze in  $-80$  degrees C low exists.
- (3) It is incombustibility.
- (4) There are many stable things chemically near ordinary temperature.
- (5) Form the solid electrolyte of a Polymer-in-salt mold by addition of polymeric materials.

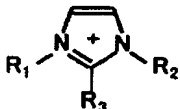
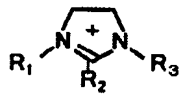
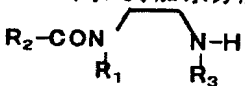
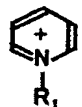
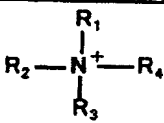
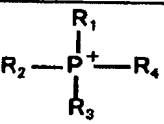
\*\*\*\*\*. It becomes possible to realize ionic conduction in a large temperature field taking advantage of such features of an ionic liquid.

[0010]

Table 1 shown below shows the example of the ionic liquid in which the shape of liquid somatic is shown in a large temperature requirement with various kinds of cations and the combination of an anion.

[0011]

[Table 1]

分類	B <sup>+</sup>	Name	R1	R2	R2	X <sup>-</sup>	m.p (°C)	分解温度 (°C)	
比較	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>	NaCl KCl	— —	— —	— —	Cl Cl	803 772	— —	
イミダゾリウム		MMIM	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	Cl	125	—	
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	Cl	87	—	
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	NO <sub>2</sub>	55	—	
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	NO <sub>3</sub>	38	—	
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub>	室温	—	
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	AlCl <sub>4</sub>	7	—	
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	BF <sub>4</sub>	6	300	
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	-3	400	
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	-9	—	
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	-14	—	
		PMMIM	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	-81	—	
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	Cl	65	—	
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	PF <sub>6</sub>	室温	—	
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	NO <sub>3</sub>	室温	—	
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	16	350	
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	BF <sub>4</sub>	—	300	
		OMIM	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	PF <sub>6</sub>	室温	—	
		OMIM	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	BF <sub>4</sub>	室温	—	
イミダゾリウム		アルカリ水で、加水分解 					シアミンのモノアミド	—	—
ピリジニウム		N-bupy	ブチル	—		BF <sub>4</sub>	室温	—	
第四アンモニウム			R1~R3 ブチル	R4 メチル		ハラルトインスルホネート	62		
ホスホニウム			R1~R3 フェニル	R4 オクチル		ハラルトインスルホネート	70		

[0012]

The examination as a proton conductor is also made taking advantage of the description of such an ionic liquid. For example, paying attention to the specific nitrogen base matter (nitrogen bases) belonging to an azole sequence, it is shown in the patent reference 1 that the 2 premix object of these nitrogen base matter and the addition salt of the acid centering on sulfone imide serves as a proton conductor, and the application to electrochemistry components, such as a display, is proposed. Moreover, the proton conductor which becomes the patent reference 2 from an acid and a nonaqueous nature both-sexes ingredient is indicated. In these proton conductors, conductivity changes a lot by changing the mole ratio of an acid and a base. for example, the duality of an imidazole / imidazolium truffle RATO (mole ratio 3:1) -- in the case of mixture, conductivity constitutes an anhydrous proton conductor from 25 degrees C more than 10-3ohm-1 and cm-1. However, application as a battery electrolyte is asked for improvement in the conductivity of single or more figures.

[0013]

Moreover, the proton conduction which exceeds Nafion by the imidazole / sulfuric-acid system is reported (nonpatent literature 5). As for this, the peak of proton conduction exists in the place of 1:9 by the acid and the base mole ratio. However, since it is a strong, acid liquid, there is a technical problem on handling in using as an object for FC.

[0014]

[Patent reference 1] \*\* table No. 508114 [ 2000 to ] official report

[Patent reference 2] \*\* table No. 517462 [ 2000 to ] official report

[Nonpatent literature 1] K.D. Kreuer et al., Solid State Ionics, 94 volumes, the 55th term, 1997

[Nonpatent literature 2] R.T. Carlin et al., J.Electrochem.Soc.141 volume, L73 term, 1994

[Nonpatent literature 3] C. Nanjundiah et al., J.Electrochem.Soc.144 volume, the 3392nd term, 1999

[Nonpatent literature 4] N. Papageorgiou et al., J.Electrochem.Soc., 143 volumes, the 3099th term, 1996

[Nonpatent literature 5] K.D. Kreuer et al., Electrochimica Acta, 43 volumes, the 1281st term, 1998

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention is made in view of the above situations, and while it is not dependent on existence of water and discovering high proton conductivity, let it be the technical problem which this invention should solve to offer the proton exchanger and proton exchange film which consist of an ionic liquid which it can be stable as a proton exchanger for fuel cells, and can be used suitably, and the fuel cell using this.

[0016]

[The means for solving a technical problem and an effect of the invention]

As a result of advancing examination wholeheartedly in order to solve the above-mentioned technical problem, the proton exchanger using a certain kind of ionic liquid is not dependent on existence of water in a large temperature requirement, and this invention persons discover high proton conductivity, and came to complete a header and this invention for offering the outstanding proton exchanger for fuel cells.

[0017]

That is, the proton exchanger of this invention is characterized by having the ionic liquid obtained by the acid-base reaction of an alkali and an organic acid (claim 1).

[0018]

That is, the width of face of an organic acid of selection is wide, and since high proton conductivity is discovered to the large range of the mole ratio of an acid/base, the proton exchanger which can be suitably used as a proton exchanger for fuel cells can be offered. In addition, the "ionic liquid" in this specification is a compound with the melting point of 90 degrees C or less, is a compound which has the melting point of 70 degrees C or less preferably, and is a compound which has the melting point of 25 degrees C or less more preferably.

[0019]

It is desirable that equimolar mixing of said alkali and said organic acid is carried out (claim 2). According to this configuration, since an ionic liquid is formed from a neutral salt, it is excellent in thermal stability and handling nature, and can offer the proton exchanger which can be used suitable for fuel cells by the low-melt point point and proton conduction ability. In addition, neutralization of an alkali and an organic acid is possible by carrying out an equimolar reaction. Moreover, it is also desirable that said organic acid exists superfluously on mol criteria to said alkali (claim 3).

[0020]

Moreover, it is desirable that either [ at least ] said alkali or said organic acid has the melting point of 20 degrees C or less (claim 4). A large temperature requirement can show the description of a liquid and high proton conductivity can be discovered.

[0021]

It is desirable that the proton exchanger of this invention is hydrophobicity (claim 5). The elution to the water with which a part also generates a proton exchanger in a cathode by making it hydrophobicity can be controlled, and the life at the time of applying to a fuel cell can be extended sharply. In addition, even if it carries out mixed stirring with the water (20 degrees C) of equivalence [ "be / a proton exchanger / hydrophobicity" ], it says carrying out phase separation.

[0022]

Furthermore, it is desirable that said alkali is a cyclic compound (claim 6). According to this configuration, by using an alkali as a cyclic compound, since it can have two or more proton conduction sites in the intramolecular of an ionic liquid, high proton conductivity can be discovered, and the still more suitable proton exchanger as an object for fuel cells can be offered.

[0023]

And it is desirable that said alkali is also a nitrogen-containing compound (claim 7). It is more desirable that that it is the compound which has an imidazole frame, a pyrazole frame, and/or a triazole frame as said nitrogen-containing compound has one or more alkyl groups preferably (claim 8) (claim 9). It is desirable

that especially this alkyl group is a methyl group (claim 10).

[0024]

They are one or more compounds chosen from the group which consists of 1-methyl imidazole, 4-methyl imidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 1-methyl pyrazole, 1 and 2, 4-triazole, and 5-methyl-benzimidazole as said desirable nitrogen-containing compound concretely (claim 11).

[0025]

Moreover, it is desirable that said organic acid is a carboxylic acid (claim 12).

[0026]

And it is desirable to have the gelation ingredient which consists of a high molecular compound (claim 13). According to this configuration, a proton exchanger with self-hold nature can be obtained. It is desirable that this gelation ingredient contains a polar group (claim 14). According to this configuration, proton conduction ability can improve and the fuel cell of high performance can be obtained. Moreover, it is also desirable to have the reinforcing materials compound-ized by said ionic liquid (claim 15). According to this configuration, the proton exchanger of the thin film is obtained with high intensity, and the output of a fuel cell can be improved.

[0027]

It explains to per description and also the detail of an acid-base reaction of this invention. For example, when equimolar mixing of an acetic acid (it omits Following AA) and the methyl imidazole (it omits Following MI) is carried out, a lifting salt is formed for an acid and base neutralization. this invention person etc. checked that the equimolar mixture of AA and MI formed the neutralization salt. Equimolar mixture shows elevated-temperature thermal stability peculiar to an ionic liquid. Moreover, since the ionic liquid of a low-melt point point is obtained even if it changes suitably the presentation ratio (mole ratio) of MI to AA, this can be used as a proton conduction medium.

[0028]

As mentioned above, the view of the ionic liquid used for the proton exchanger for fuel cells of this invention designs the liquefied matter of a low-melt point point at an acid and a base reaction by setup of a mole ratio, and the description is in the point using this as a proton conduction medium. At this point, the design of the ionic liquid in the case of this invention reduces a Coulomb interaction ( $\Delta H_m$ ) in order to reduce the melting point ( $T_m$ ) as shown in a formula ( $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$ ), and it differs in thought with the fundamental view of the usual ionic liquid of increasing entropy ( $\Delta S_m$ ).

[0029]

Furthermore, it is characterized by the proton exchange film of this invention which solves the above-mentioned technical problem consisting of the above-mentioned proton exchanger (claim 16). And it is characterized by the fuel cell of this invention which solves the above-mentioned technical problem carrying out two or more laminatings of the fuel cell cel which consists of a separator which \*\*\*\* the reaction pole which \*\*\*\* both sides of the solid polymer electrolyte which consists of the above-mentioned proton exchange film, and this solid polymer electrolyte, and this reaction pole (claim 17).

[0030]

[Embodiment of the Invention]

The proton exchanger, proton exchange film, and fuel cell of this invention are explained at a detail based on an operation gestalt below. A proton exchanger has the shape of liquefied thru/or a solid-state (gel). The proton exchange film makes a proton exchanger the shape of a solid-state (gel) by a certain approach, and produces a film. A fuel cell adopts the proton exchange film as an electrolyte.

[0031]

(Proton exchanger)

The proton exchanger of this invention is explained to a detail below based on an operation gestalt. Even if this proton exchanger is the proton exchange film formed in the shape of a film, the gestalt which filled up the U tube etc. with the ionic liquid is sufficient, and the gestalt is suitably chosen according to the purpose of use. It is desirable to produce a film, in using for a fuel cell, and to consider as the proton exchange film.

[0032]

The proton exchanger of this operation gestalt consists of ionic liquids obtained by the acid-base reaction of an alkali and an organic acid. An acid-base reaction means dissolving or mixing and making an acid and a base react here.

[0033]

As for an alkali and an organic acid, it is desirable that neutralizing by mixing or an organic acid exists superfluously on mol criteria rather than basic goods. Moreover, the rate of an ionic liquid is more than 90



mass % preferably more than 80 mass % on the basis of the whole proton exchanger. Proton conductivity improves within the limits of this.

[0034]

As for a proton exchanger, it is more desirable to have the proton conductivity more than  $2 \times 10^{-4}$  S/cm (room temperature) in ordinary temperature and the condition of not humidifying.

[0035]

An organic base can be illustrated as an alkali. Specifically, a cyclic compound is mentioned. Although there is especially no limitation in the atom in which basicity is shown, what contains two or more N atoms at least is desirable. As for an alkali, it is desirable to have proton exchange ability.

[0036]

As an example of the alkali which is a cyclic compound An acridine, benzothiazole, benzimidazole, 1 and 2, 3-benzotriazol, A carbazole, cinnoline, a dibenzofuran, 1, 10-phenanthroline, Phenothiazin, a flavone, a quinoline, an isoquinoline, a coumarin, a pudding, Benzofuran, Indore, thio naphthalene, s-triazine, s-trithiane, A pilus azine, a pyrimidine, 1 and 3, 4-thiadiazole, a 4H-pyran, A pyridine, an imidazole, a pyrazole, 1 and 2, 3-triazole, 1, 2, 4-triazole, 1 and 2, 3-OKISA diazole, oxazole, A thiazole, pyrazine, a pyrene, pyridazine, a piperidine, 2-pyrazoline, Pyrazolidine, 3-pyrroline, a pyrrolidine, 1, 3-dioxolane, A cyclopentane, a furan, a pyrrole, para dioxane, morpholine, Quinoxaline, 4 and 4(- TORIMECHI range pyridine, piperazine, and '4, 4')-trimethylene dipiperidine, 1 -(3-aminopropyl)- The compound with which a part of an imidazole, 1 and 3, 5-triazole, etc. and hydrogen of these cyclic compounds were permuted by the alkyl group is mentioned. An alkyl group does not ask the shape of a straight chain, and the letter of branching. As for the carbon number of an alkyl group, 1-4 are desirable, 1 (methyl group) or 2 (ethyl group) is still more desirable, and especially its methyl group is desirable. One kind may be independently used for the compound of the above-mentioned instantiation, and two or more sorts may be mixed and used for it if needed.

[0037]

Since a pyrazole, 2-pyrazoline, pyrazolidine, an imidazole, 1 and 2, 3-OKISA diazole, 1 and 2, 3-triazole, 1 and 2, 4-triazole, 1 and 3, 4-thiadiazole, pyridazine, a pyrimidine, pyrazine, a piperazine, 1,3,5-triazine, benzimidazole, a pudding, SHINORIN, quinoxaline, 1, 10-phenan SURORIN, and the alkylation body of these compounds are excellent in thermal stability and hydrophobicity among the cyclic compounds of the above-mentioned instantiation, it is still more desirable.

[0038]

An organic acid is a compound which has the proton dissociable group which has an aromatic series system and an aliphatic series system hydrocarbon in a frame, and are things by which a proton dissociable group is constituted from C, H, and O, such as a COOH radical and an OH radical, at least preferably. As a concrete organic acid, carboxylic acids which have an aromatic series system and an aliphatic series system hydrocarbon in a frame, such as monocarboxylic acid and dicarboxylic acid, are mentioned. As an example of a carboxylic acid, formic acid, an acetic acid, a propionic acid, boletic acid, a phthalic acid, etc. are mentioned. Desirable things are formic acid, an acetic acid, and a propionic acid among these acids. These may be mixed and used. The monomer which forms a natural thing and a polymer is sufficient as low-molecular [ general ] being sufficient as an organic acid, and it may be a polymer.

[0039]

Here, that in which an alkali and an organic acid have the melting point of 20 degrees C or less is desirable. For example, they are a formic acid (melting point of 8.4 degrees C) / 1-methyl imidazole (melting point of -60 degrees C).

[0040]

An ionic liquid is matter which consists of only ion which has the melting point in the temperature near a room temperature as mentioned above. The melting point of an ionic liquid is mainly decided by structure distortion by the unsymmetrical structure of an organic cation. As an alkali, many materials designs are possible by using unsymmetrical cations, such as imidazolium, pyridinium, ammonium, and phosphonium.

[0041]

Furthermore, as for this proton exchanger, it is desirable that it is hydrophobicity in order to reduce the solubility to water. In order to give hydrophobicity to the proton exchanger of this operation gestalt, \*\*1 \*\*2 which adds a hydrophobic compound to a proton exchanger It can attain by carrying out the polymerization of the hydrophobic compound in a proton exchanger etc. Although especially the approach of carrying out the polymerization of the hydrophobic compound in a proton exchanger is not limited, when it has a polymerization radical, a polymerization reaction can be advanced by the proper polymerization initiator

(thermal polymerization, optical (ultraviolet rays) polymerization) and the independent exposure of a high energy line. It is desirable to adopt photopolymerization from the ease of reaction control. In addition, the hydrophobic compound of the amount of macromolecules is dissolved into a proton exchanger, and a hydrophobic compound can be introduced into a proton exchanger by making a bridge construct by the exposure of high energy lines, such as an X-ray, a gamma ray, and ultraviolet rays.

[0042]

As a hydrophobic compound to add, a long-chain alkyl compound, a wax, silicon compounds (silicon (meta) acrylate polymer etc.), fluorine compounds (a fluoro (meta) acrylate polymer, a long-chain alkyl acrylate polymer, a polybutadiene urethane (meta) acrylate polymer, ionic liquid containing a screw (trifluoromethane sulfonyl) amide, etc.), and the compound that combined polymerization radicals, such as a vinyl group and an acrylic (meta) radical, with these compounds are mentioned. Two or more kinds may use these, mixing.

[0043]

Desirable things are silicon compounds (silicon (meta) acrylate polymer etc.), fluorine compounds (fluoro (meta) acrylate polymer etc.), a long-chain alkyl compound, polybutadiene urethane (meta) acrylate polymers (alkyl ether, alkyl ester, alkyl (meta) acrylate polymer, etc.), a screw (trifluoromethane sulfonyl) amide, etc. among hydrophobic compounds.

[0044]

The proton exchanger of this operation gestalt is useful also as a gel electrolyte or a polymer electrolyte. Moreover, even when adopting the proton exchanger of this operation gestalt as proton exchange film of a fuel cell, the one where gestalt stability is higher is desirable. For example, a gelling agent can be added to a liquefied proton exchanger, and it can gel, or the gestalt stability of a proton exchanger can be improved by making a liquefied proton exchanger immersed into reinforcing materials.

[0045]

As a gelling agent, \*\*1 The monomer in which a polymerization is possible with light or heat, \*\*2 The compound, \*\*3 which can form the poly ion complex A thermoplastic macromolecule, \*\*4 Ion exchange resin etc. is mentioned.

[0046]

\*\*1 It is alike and an ultraviolet-rays hardenability monomer is mentioned as a desirable example as an usable monomer. As ultraviolet-rays hardenability resin, a photopolymerization mold and an optical bridge formation mold are mentioned. As a former monomer, an acrylate (meta) system, a vinyl system, a nylon system, an en addition reaction system, and an unsaturated polyester system are mentioned. As a latter example, a metal ion dichromic acid mold and an optical dimerization mold are mentioned. Among these, (meta) an acrylate system and a vinyl system are desirable. The acrylate (meta) of many organic functions may be used if needed.

[0047]

As for the polymerization initiator used for ultraviolet curing, a benzoin ether system, a ketal system, an acetophenone system, a benzophenone system, and a thioxan ton system are mentioned. These may be mixed and used. A benzoin ether system and a benzophenone system are [ among these ] desirable.

[0048]

\*\*2 The combination of the poly cation and the poly anion can be illustrated as a compound which can form \*\* poly ion complex. A polyacrylic acid amide salt can be illustrated as a poly cation, and polyacrylate can be illustrated as a poly anion.

[0049]

\*\*3 Although not limited especially as \*\*\*\*\*, it can illustrate as what has the desirable polymer illustrated as a hydrophobic compound mentioned above.

[0050]

\*\*4 Especially \*\* ion exchange resin is not limited. For example, fluorine system ion exchange membrane like Nafion (trademark) is mentioned. The proton exchanger of this liquefied operation gestalt is made to contain in these ion exchange resin. this invention persons found out that the proton exchanger which incorporated the nonaqueous solubility (water-insoluble nature) ionic liquid in which the description of a liquid is shown in basic structure was excellent in the still larger range as a proton exchanger for fuel cells while finding out that various ionic liquids were useful as a proton conduction medium paying attention to existence of the water in the Nafion film working as a base to a proton. That is, also in the temperature field which cannot use water as a proton conduction medium, the proton exchanger became usable by using an ionic liquid instead of water. In that case, the ionic liquid which has hydrophobicity found out excelling as a

proton exchanger for fuel cells.

[0051]

As for a gelling agent, it is desirable to contain a polar group. For example, a carboxyl group, a metal salt, a phosphoric acid, a sulfonic acid, etc. are mentioned as a polar group. The polymer of the vinyl compounds (a vinyl-2-pyrrolidone, 1-vinyl imidazole, 2-methyl-1-vinyl imidazole, etc.) containing the acrylate polymer which has a polar group as a desirable gelling agent (meta), or nitrogen is mentioned. Two or more kinds may use these, mixing. Furthermore, as a desirable gelling agent with a polar group, a carboxyl group content (meta) acrylate polymer, a phosphoric-acid radical content (meta) acrylate polymer, and a sulfonic group content (meta) acrylate polymer can be illustrated.

[0052]

The content rate of a gelling agent exceeds 3 mass % on the basis of the whole proton exchanger, it is desirable that it is the range below 20 mass %, and it is the range of 5 - 15 mass % more preferably. Within the limits of this, there is almost no effect on proton conductivity.

[0053]

Moreover, this proton exchanger can have reinforcing materials. Reinforcing materials have the operation which improves the reinforcement of a proton exchanger by being contained in a solid-state or a gel proton exchanger. In addition, although the boundary of the gelling agent and reinforcing materials who mentioned above may not be clear, if it is the compound which can solidify or gel a proton exchanger and can be high-intensity-ized as a result, it is included in either. Typical things are porous membrane, a filler, etc. as reinforcing materials. Reinforcing materials's rate is below 5 mass % on the basis of the whole proton exchanger, and is below 3 mass % preferably. Within the limits of this, there is almost no effect which it has to proton conductivity.

[0054]

If the example as reinforcing materials is given, the macromolecule porous membrane currently used for the cell or the capacitor as a separator will be mentioned. Rayon, polyolefine, polyester, a polyamide, a fluororesin, etc. are mentioned as the quality of the material of porous membrane, among these rayon, polyolefine, polyester, and a fluororesin are desirable. A nonwoven fabric, a film, etc. are mentioned and the gestalt of porous membrane has especially a desirable nonwoven fabric from reinforcement and a viewpoint of proton conductivity.

[0055]

The approach of compound-izing reinforcing materials to a proton exchanger can illustrate the approach of infiltrating a proton exchanger into reinforcing materials simply, the approach of infiltrating reinforcing materials and carrying out the polymerization of the proton exchanger containing the monomer in which a polymerization is possible, and the method of infiltrating into reinforcing materials the compound which can form ion complex. The same compound as what was explained with the above-mentioned gelling agent as a compound which can form ion complex in the monomer and polymerization method in which a polymerization is possible, and a list is employable. It can carry out by contacting the proton exchanger which contains the poly cation as an approach of forming ion complex, and the proton exchanger containing the poly anion.

[0056]

(Proton exchange film)

The proton exchange film of this operation gestalt produces the proton exchanger mentioned above. This proton exchange film is obtained by producing a proton exchanger, solidifying or gelling, and/or it solidified or gelled, since a proton exchanger can be solidified or gelled by adding reinforcing materials and a gelling agent as mentioned above. It is not limited especially as an approach of producing a film, but the usual approach can be adopted.

[0057]

As for the proton exchanger applied to the proton exchange film for fuel cells, it is desirable not to be eluted by existence of water, i.e., for it to be water-insoluble nature. That is, in order for a proton exchanger to show hydrophobicity, it is desirable for either of the constituent to be hydrophobicity at worst. Since the concrete contents which make a proton exchanger water-insoluble nature are as the column of a proton exchanger having explained, they are omitted.

[0058]

(Fuel cell)

The fuel cell of this operation gestalt is mainly PEFC. The fuel cell of this operation gestalt forms the stack which carried out two or more laminatings of the fuel cell cel. And the proton conductivity film mentioned

above as a solid polymer electrolyte is used. The gas transfer unit which supplies fuel gas and oxidizer gas, respectively is connected to the reaction electrode of the both sides which sandwiched the solid polymer electrolyte from the near separator which corresponds, respectively. And using air as oxidizer gas can illustrate, respectively, using hydrogen gas as fuel gas.

[0059]

The fuel cell cel of this fuel cell has the structure which \*\*\*\*(ed) with the separator the both sides of MEA which \*\*\*\*(ed) by the diffusion layer further, after \*\*\*\*(ing) the both sides of a solid polymer electrolyte with a reaction electrode.

[0060]

It is not limited especially about a reaction electrode, but is usable in the usual thing. For example, it is possible to use the catalyst which distributed the alloy of platinum or platinum on carbon powder. For example, a reaction electrode can be formed for this catalyst by remaining as it is or mixing with a binder etc. and producing a film on a solid polymer electrolyte front face. The above-mentioned proton exchanger can also be produced on the front face of an electrode on the contrary.

[0061]

A diffusion layer can use the mixture of common carbon powder and water-repellent macromolecule powder, for example.

[0062]

The thing of the quality of the material for which the separator is generally also used, and a gestalt can be used. Passage is formed in a separator, and a means to remove the reactant gas which did not react, and the generated water is connected at the same time the gas transfer unit for supplying reactant gas to the passage is connected.

[0063]

[Example]

(Hydrophobic check of a proton conductor)

The hydrophobicity of a proton conductor was checked by carrying out phase separation, after carrying out mixed stirring with water.

[0064]

(Proton conductivity measurement)

Proton conductivity measurement was measured by the alternating current impedance method.

[0065]

[Trial 1]

The trifluoroacetic acid (melting point of -15.3 degrees C) as an organic acid, a formic acid (melting point of 8.4 degrees C), An acetic acid (melting point of 16.6 degrees C), a propionic acid (melting point of -20.8 degrees C), boletic acid (the melting point of 300-302 degrees C; inside of the sealed tube), A maleic acid (melting point of 133 degrees C), a citraconic acid (melting point of 7-8 degrees C), a succinic acid (melting point of 188 degrees C), A benzoic acid (melting point of 122.5 degrees C), o-phthalic acid (the melting point of 191 degrees C; inside of the sealed tube), a salicylic acid (melting point of 159 degrees C), and an acrylic acid (melting point of 14 degrees C), the mole ratio which shows the imidazole as an alkali in Table 2 in an inert gas ambient atmosphere -- weighing capacity -- heating fusion was mixed and carried out and the proton exchanger as an ionic liquid was obtained. Proton conductivity (mScm-1) is shown in Table 2 (23 degrees C), 3 (70 degrees C), and 4 (120 degrees C) about those proton exchangers, respectively. In addition, s in Table 2-4 shows that the product in the temperature is a solid-state, and shows that s/l is the mixture of a solid-state and a liquid.

[0066]

[Table 2]

23℃	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸)：モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					s	s	s	s	s	s
ギ酸	0.236	43.1	44	34.3	10.5	10.67	s	s	s	s
酢酸	0	3.7	6.29	5.51	5.5	5.7	s	s	s	s
プロピオン酸	0		2.29	3.53	3.57	4.48	s	s	s	s
フマル酸										s
マレイン酸					s	s	s	s	s	s
シトラコン酸					s	s	s	s	s	s
コハク酸										s
安息香酸				s	s			s		s
o-フタル酸					s	s	s	s	s	s
サリチル酸					s	s	s	s	s	s
アクリル酸			2.52		1.34			s		s

[0067]

[Table 3]

70℃	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸)：モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					s	10.12	21.7	31.5	31.8	s
ギ酸		59.1	70.3	57.9	37.1	36.9	37.8	36.9	31.3	s
酢酸		10.11	17.54	20.9	25.5	25.8	30	20.5	s	s
プロピオン酸			6.75	12.11	19.16	20.3	22.5	25.4	s	s
フマル酸										s
マレイン酸					s	s	s	s	16.15	s
シトラコン酸					s	s	s	8.23	s	s
コハク酸										s
安息香酸				s	s			19.45		s
o-フタル酸					s	s	s	s	17.8	s
サリチル酸					s	s	s	s	21.7	s

[0068]

[Table 4]

120°C	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					s	34.1	48.3	59.1	55.6	2.85
ギ酸		72	99.6	87.3	61.5	61.2	61.8	58.7	53.1	2.85
酢酸		19.57	39.8	44.7	53	53.2	61.2	60.7	54.3	2.85
プロピオン酸			13.58	24.5	37.9	42.3	44.8	47.9	44.3	2.85
フマル酸										2.85
マレイン酸					s	s	s	s	33	2.85
シトラコン酸					s	1.165	5.15	19.25	40.9	2.85
コハク酸										2.85
安息香酸				3.25	12.43			43.8		2.85
o-フタル酸					s	s	s	30.3	34.1	2.85
サリチル酸					11.28	15.22	22.9	38.6	44.7	2.85

[0069]

[Trial 2]

the mole ratio which shows the trifluoroacetic acid as an organic acid, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, boletic acid, a maleic acid, a citraconic acid, a succinic acid, a benzoic acid, o-phthalic acid and a salicylic acid, and 1-methyl imidazole as an alkali in Table 5 in an inert gas ambient atmosphere -- weighing capacity -- heating fusion was mixed and carried out and the proton exchanger as an ionic liquid was obtained. Proton conductivity (mScm-1) is shown in Table 5 (23 degrees C), 6 (70 degrees C), and 7 (120 degrees C) about those proton exchangers, respectively. In addition, s in Table 5-7 shows that the product in the temperature is a solid-state, and shows that s/l is the mixture of a solid-state and a liquid.

[0070]

[Table 5]

23°C	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					s	s	12.67	16.5	13.75	0.006
ギ酸	0.236	42.4	42.9	38.6	20.8	17.18	13.27	8.93	4.37	0.006
酢酸	0	4.82	7.47	6.89	4.46	2.55	1.692	0.95	0.464	0.006
プロピオン酸	0		3.08	4.59	1.89	1.11	0.74	0.511	0.269	0.006
フマル酸								s		0.006
マレイン酸					s	s	s	s/l	s/l	0.006
シトラコン酸					s	s	s	1.9	11.1	0.006
コハク酸								1.3		0.006
安息香酸				s	0.505			0.8		0.006
o-フタル酸					s	s	s	6.5	8.08	0.006
サリチル酸					s	s	s	s	6.32	0.006
アクリル酸			0		2.65			1.641		0.006

[0071]

[Table 6]

70℃	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					13.9	25.9	30.4	29.8	24.7	0.012
ギ酸		60.5	71.8	63.8	39.1	31.1	23	14.98	6.92	0.012
酢酸		12.4	20.1	24.5	11	5.69	3.77	2.22	0.872	0.012
プロピオン酸			7.72	12.58	5.09	2.99	1.804	1.143	0.555	0.012
フマル酸								s		0.012
マレイン酸					s	s	s	s/l	s/l	0.012
シトラコン酸					2.58	s	12.02	9.8	21	0.012
コハク酸										0.012
安息香酸				s	2.55			1.622		0.012
o-フタル酸					s	s	10.66	16.46	17.91	0.012
サリチル酸					s	s	s	3.37	12.07	0.012

[0072]

[Table 7]

120℃	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					31.7	41.2	44.5	40.6	30.9	0.0272
ギ酸		69	92.5	85.4	51.4	41.5	29.3	19.38	8.67	0.0272
酢酸		22.3	36.6	40.8	17.12	10.32	6.12	3.34	1.276	0.0272
プロピオン酸			12.91	21.1	8.18	4.92	2.89	1.684	0.786	0.0272
フマル酸								s		0.0272
マレイン酸					s	s	s	s/l	s/l	0.0272
シトラコン酸					s	s	s	13.2	15.91	0.0272
コハク酸										0.0272
安息香酸				6.03	5.57			2.48		0.0272
o-フタル酸					7.45	16.03	24.3	19.38	8.67	0.0272
サリチル酸					12.34	17.1	19.44	20.8	17.2	0.0272

[0073]

[Result]

The result of trials 1 and 2 showed that proton conductivity improved, so that temperature becomes high. And compounds desirable as an organic acid were the formic acid in which proton conductivity is shown also at a room temperature (23 degrees C), an acetic acid, a propionic acid, a citraconic acid, a succinic acid, a benzoic acid, o-phthalic acid, a salicylic acid, and an acrylic acid. Especially, proton conductivity with expensive formic acid, acetic acid, and propionic acid was shown.

[0074]

Although it could not generally say any are excellent about an imidazole and 1-methyl imidazole as an alkali with a mixing ratio with the organic acid and organic acid to combine, the proton conductivity which was excellent whichever it adopted was shown. As for the imidazole, what has proton conductivity higher [ 0.5 or more ] than 1-methyl imidazole had many values of / (alkali) (alkali + organic acid) at 70 degrees C and 120 degrees C.

[0075]

As a desirable combination, they are a formic acid and an imidazole, a formic acid, and 1-methyl imidazole. a (alkali) -- the value of / (alkali + organic acid) -- 0 -- super- -- less than 0.5 are desirable, 0.2 or less [ 0.05 or more ] are more desirable, and 0.1 especially or less [ 0.05 or more ] are desirable.

[0076]

And the combination of an acetic acid and an imidazole is also desirable. a (alkali) -- if the value of / (alkali + organic acid) thinks the proton conductivity at the time of a room temperature as important -- 0 -- super- -- less than 0.7 are desirable and 0.6 or less [ 0.1 or more ] are more desirable. From the result of 70 degrees C and 120 degrees C, it is employable as a value of (alkali)/(alkali + organic acid) to a higher value (it is or less 0.9 extent at or less 0.7 extent and 120 degrees C in 70 degrees C). When all to 23 degrees C - 120 degrees C are taken into consideration, 0.6 or less [ 0.5 or more ] are desirable.

[0077]

Moreover, the combination of an acetic acid and 1-methyl imidazole is also desirable. a (alkali) -- the value of / (alkali + organic acid) -- 0 -- super- -- less than 0.6 are desirable, 0.5 or less [ 0.05 or more ] are more desirable, and 0.2 especially or less [ 0.1 or more ] are desirable.

[0078]

[Trial 3]

It replaces with the imidazole as an alkali, using an acetic acid (AA) as an organic acid. 4-methyl imidazole (4MI), a 2-ethyl-4-methyl imidazole (2E4MI), Except having used 1-methyl pyrazole (1MP) and 1-2-4-triazole (Tr)5-methyl benzimidazole (5MBI), respectively, the same actuation as trial 1 was performed, and the proton exchanger as an ionic liquid was created. The proton conductivity ( $\sigma/\text{Scm}^{-1}$ ) of the obtained proton exchanger is shown in Table 8.

[0079]

[Trial 4:conventional example]

It replaced with AA/1MI, and except having used screw (trifluoromethane sulfonyl) imido acid (HTFSI) and an imidazole (Im), the same actuation as trial 1 was performed, and the proton exchanger was obtained. At a room temperature (23 degrees C), it was a solid-state and was not an ionic liquid. The proton conductivity ( $\sigma/\text{Scm}^{-1}$ ) of the obtained proton exchanger is shown in Table 8.

[0080]

[Table 8]



酸／塩基の組み合わせ	モル比	温 度 (°C)	プロトン伝導度 ( $\sigma / \text{S cm}^{-1}$ )
AA／4MI	9 : 1	23	$6.1 \times 10^{-3}$
	5 : 5	23	$3.5 \times 10^{-3}$
	5 : 5	70	$1.5 \times 10^{-2}$
	8 : 2	70	$1.8 \times 10^{-3}$
AA／2E4MI	9 : 1	23	$7.7 \times 10^{-3}$
	5 : 5	23	$4.3 \times 10^{-3}$
	5 : 5	70	$2.1 \times 10^{-2}$
	8 : 2	70	$1.0 \times 10^{-3}$
AA／1MP	9 : 1	23	$7.8 \times 10^{-3}$
	5 : 5	23	$4.6 \times 10^{-3}$
	5 : 5	70	$2.2 \times 10^{-2}$
	8 : 2	70	$1.9 \times 10^{-3}$
AA／Tr	9 : 1	23	$3.5 \times 10^{-3}$
	5 : 5	23	$2.3 \times 10^{-3}$
	5 : 5	70	$9.5 \times 10^{-3}$
	8 : 2	70	$8.9 \times 10^{-4}$
AA／5MBI	9 : 1	23	$9.2 \times 10^{-4}$
	5 : 5	23	$3.5 \times 10^{-4}$
	5 : 5	70	$8.5 \times 10^{-4}$
	8 : 2	70	$1.1 \times 10^{-4}$
HTFSI／Im	5 : 5	23	固体
	5 : 5	70	$9.5 \times 10^{-3}$

[0081]

[Result]

The result of trial 3 showed that various compounds were employable as an alkali. Moreover, the result of the conventional example shown in trial 4 showed that the proton exchanger of this invention excelled the conventional example in proton conductivity.

[Trial 5]

the inside of ionic liquid AA / 1MI(mole ratio 5:5) 10 section -- a gelling agent (the ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as the methyl-methacrylate (MMA) 20 section and the cross linking agent as a monomer -- the 0.04 sections) After pouring in the solution which added the azobis butyronitrile (azobisisobutyronitrile) 0.03 section as a polymerization initiator between the glass plates which counter through the spacer of thickness (0.5mm), by heating, the radical polymerization reaction advanced and the proton exchange film (proton exchanger) was obtained. Proton conductivity and a hydrophobic result are shown in Table 9.

[0082]

[Trial 6]

The gelling agent (what dissolved beforehand the 20 sections, the trimethylolpropanetrimethacrylate 0.4 section as a cross linking agent, and the benzophenone 0.4 section as a polymerization initiator for the butoxy ethyl acrylate as a monomer) was added in the ionic liquid AA / 1MI(mole ratio 5:5) 100 section, by irradiating ultraviolet rays (80Wcm<sup>-1</sup> [ ultraviolet ray lamp x2]) more than for 10 minutes, the polymerization was carried out and the proton exchange film (proton exchanger) was obtained. The result of proton conductivity and hydrophobicity is shown in Table 9.

[0083]

[Trial 7]

The gelling agent (what dissolved beforehand the 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid 20 section as a monomer which introduced the polar group, and the isobutyl benzoin ether 0.4 section as a polymerization initiator) was added in the ionic liquid AA / 1MI(mole ratio 5:5) 100 section, and the polymerization of the ultraviolet rays was irradiated and carried out to it like the above. The result of proton conductivity and hydrophobicity is shown in Table 9.

[0084]

[Trial 8]

The sheet made from the polytetrafluoroethylene as reinforcing materials (70 micrometers in thickness, specific gravity 0.57) was used. What dissolved the gelling agent (a polyene / poly thiol (ADEKAOPUTOMA BY-300: product made from the Asahi electrification) 20 section) was sunk in into AA / 1MI(mole ratio 5:5) 100 section at this. This was irradiated and was made to harden ultraviolet rays like the above from both sides of a sheet. The result of proton conductivity and hydrophobicity is shown in Table 9.

[0085]

[Table 9]

	温度 (°C)	プロトン伝導度 ( $\sigma / S \text{ cm}^{-1}$ )	疎水性
試験 5	23	$3.8 \times 10^{-3}$	疎水性
試験 6	23	$3.5 \times 10^{-3}$	疎水性
試験 7	23	$3.7 \times 10^{-3}$	疎水性
試験 8	23	$2.8 \times 10^{-3}$	疎水性

[0086]

Even if the proton exchanger of this invention formed a macromolecule matrix and gel and fabricated them on the film-like proton exchange film so that clearly from Table 9, while proton conductivity sufficient at a room temperature was shown, hydrophobicity was shown and, as for each proton exchange film, it turned out that it can use as a proton exchanger for fuel cells.

[0087]

(Fuel cell)

The appraisal method as a fuel cell of the proton exchanger for fuel cells of this invention is explained. When hydrogen was blown to the ability of a current value to hardly check when the platinum electrode of a pair is dipped in the proton exchanger of trial 2 (AA:1MI=9:1 (mole ratio)), hydrogen and nitrogen are blown into one electrode, and nitrogen is blown, the current value was proportional to a cell electrical potential difference, and air bubbles were checked in the counter electrode. From this, it is confirmed with an anode (operation pole which blew H<sub>2</sub>) that the fuel cell reaction has occurred. This result shows that H<sub>2</sub> exists as an electrode active material in Pt electrode, and AA / 1MI complex electrolytic solution while meaning that AA / 1MI complex shows proton conductivity. Moreover, it became clear for the balance to be materialized in AA/1MI complex |H<sub>2</sub>|Pt, and to give the stable potential as a hydrogen electrode also from the linearity of the current value over a cell electrical potential difference.

[0088]

If the electrode reaction in an anode and a cathode is expressed as follows,

Anode  $H_2 + 2(1MI) \rightarrow 2(1MI-H^+) + 2e^-$

Cathode  $2(1MI-H^+) + 2e^- \rightarrow 2(1MI) + H_2$

It is thought that a next door and electrode top and an inter-electrode activity proton exist in the form of 1 MI-H<sup>+</sup>. As shown in drawing 1 R> 1, when it blew hydrogen into an anode and oxygen was blown into a cathode, open electromotive force 0.9 V and 350micro of short-circuit currents A were acquired.

When the flow of the O<sub>2</sub> gas was carried out in a cathode from this, the above-mentioned anode and the electrode reaction of a cathode continued and occurred in stability, and it has checked discovering the function as a fuel cell.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which showed the current potential property of the simple fuel cell created in the example.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

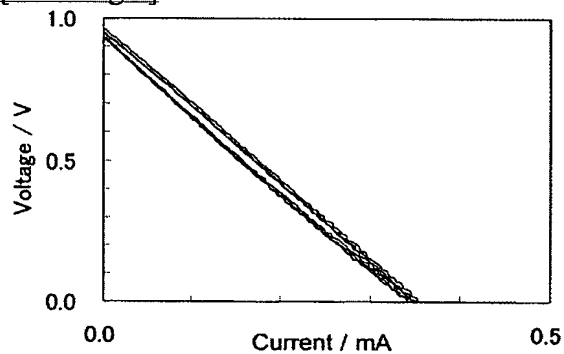
**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]**

---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-044548

(43)Date of publication of application : 17.02.2005

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01B 1/06

H01M 8/10

(21)Application number : 2003-200740

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 23.07.2003

(72)Inventor : TAKAMI MASAYOSHI  
YOSHIDA TOSHIHIKO  
TANIGUCHI TAKUMI  
OSAWA TOSHIYUKI  
MATSUDA TOSHIHIKO

(54) PROTON EXCHANGE BODY, PROTON EXCHANGE FILM, AND FUEL CELL USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton exchange body and a proton exchange film consisting of an ionic liquid which demonstrate a high proton conductivity without depending on the existence of water and which is stable and can be used suitably as a proton exchange body of a fuel cell.

SOLUTION: The proton exchange body comprises an ionic liquid which is obtained by acid-base reaction of an alkaline substance that is one or more of a compound selected from a group made of 1-methyl imidazole, 4-methyl imidazole, 2-ethyl-4-methyl imidazole, 1-methyl pyrazole, 1,2,4-triazole, or 5-methyl-benzimidazole with an organic acid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-44548

(P2005-44548A)

(43) 公開日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO1M 8/02	HO1M 8/02	5G301
HO1B 1/06	HO1B 1/06	5H026
HO1M 8/10	HO1M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2003-200740 (P2003-200740)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成15年7月23日(2003.7.23)	(74) 代理人	100081776 弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	高見 昌宜 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	▲吉▼田 利彦 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	谷口 拓未 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン交換体、プロトン交換膜及びそれを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 耐高温性プロトン交換膜を提供する。

【解決手段】 プロトン交換体は、1-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチルピラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、5-メチル-ベンゾイミダゾールからなる群から選択される1以上の化合物である塩基性物質と有機酸との酸塩基反応により得られるイオン性液体を有することを特徴とする。水の存在に依存せず高いプロトン伝導性を発現するとともに、燃料電池用のプロトン交換体として安定で好適に用いることのできるイオン性液体からなるプロトン交換体を提供できる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

塩基性物質と有機酸との酸塩基反応により得られるイオン性液体を有することを特徴とするプロトン交換体。

## 【請求項2】

前記塩基性物質と前記有機酸とが等モル混合されている請求項1に記載のプロトン交換体。

## 【請求項3】

前記有機酸が前記塩基性物質に対してモル基準で過剰に存在する請求項1に記載のプロトン交換体。

## 【請求項4】

前記塩基性物質及び前記有機酸の少なくとも一方は20℃以下の融点をもつ請求項1～3のいずれかに記載のプロトン交換体。

## 【請求項5】

疎水性である請求項1～4のいずれかに記載のプロトン交換体。

## 【請求項6】

前記塩基性物質は環式化合物である請求項1～5のいずれかに記載のプロトン交換体。

## 【請求項7】

前記塩基性物質は含窒素化合物である請求項1～6のいずれかに記載のプロトン交換体。

## 【請求項8】

前記含窒素化合物はイミダゾール骨格、ピラゾール骨格及び／又はトリアゾール骨格をもつ化合物である請求項7に記載のプロトン交換体。

## 【請求項9】

前記含窒素化合物はイミダゾール骨格、ピラゾール骨格及び／又はトリアゾール骨格をもち、1以上のアルキル基をもつ請求項8に記載のプロトン交換体。

## 【請求項10】

前記アルキル基はメチル基である請求項9に記載のプロトン交換体。

## 【請求項11】

前記含窒素化合物は1-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチルピラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、5-メチル-ベンゾイミダゾールからなる群から選択される1以上の化合物である請求項8に記載のプロトン交換体。

## 【請求項12】

前記有機酸はカルボン酸である請求項1～11のいずれかに記載のプロトン交換体。

## 【請求項13】

高分子化合物からなるゲル化材料を有する請求項1～12のいずれかに記載のプロトン交換体。

## 【請求項14】

前記ゲル化材料は極性基を含有する請求項13に記載のプロトン交換体。

## 【請求項15】

前記イオン性液体に複合化される補強材を有する請求項1～14のいずれかに記載のプロトン交換体。

## 【請求項16】

請求項13～15のいずれかに記載のプロトン交換体からなることを特徴とするプロトン交換膜。

## 【請求項17】

請求項16に記載のプロトン交換膜からなる高分子固体電解質と該高分子固体電解質の両面を挟持する反応極と該反応極を挟持するセパレータとからなる燃料電池セルを複数積層したことを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なプロトン伝導性物質を用いたプロトン交換体に関するものであり、より詳しくは、燃料電池に好適に用いられるプロトン交換体に関する。更に本発明はこのプロトン交換体を用いたプロトン交換膜及び燃料電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

高分子プロトン交換体を利用した高分子固体電解質形燃料電池（PEFC）は、自動車用あるいは分散型電源として開発が活発化している。PEFCはアノード極に燃料としての水素を、カソード極に酸化剤としての酸素を用いることで以下の反応により発電が行われる。

## 【0003】

アノード極： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

カソード極： $2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$

PEFCの上記電池反応を行うための基本的要素として、触媒層に水素を均一に供給するためのガス拡散層、水素から電子を引き抜くアノード触媒、電子を集電し輸送するアノード極バイポーラプレート、プロトンをカソード極側に輸送するプロトン交換膜、プロトンと酸素を反応させ水を生成するカソード触媒、酸素を触媒層に均一に供給するためのガス拡散層、電子をカソード触媒に輸送するカソード極バイポーラプレートが挙げられる。実用化を達成するには触媒、プロトン交換膜、バイポーラプレートなどの低コスト化に加え運転温度の高温化、水分管理の簡略化、低温時の起動特性の向上などシステムとしてもプロトン交換膜の物性に起因した多くの課題がある。

## 【0004】

現在、プロトン交換膜にはナフィオンなど、パーフルオロスルホン酸系高分子のプロトン交換膜が使用されている。これらの膜は、▲1▼耐熱温度が低いため高温運転ができない、▲2▼プロトン伝導性が水の存在に依存するため80℃以上の運転温度では水の蒸散によりプロトン伝導度が極端に低下する、また0℃以下の低温においては膜中の水が凍結するため、低温時の起動に加熱を要するなどシステム上の大きな課題がある。従ってこれらの課題解決には新規なプロトン交換膜技術及びこれを利用したシステムの開発が求められている。

## 【0005】

こうした課題への取り組みとして、多くの膜開発が実施されている。例えば高耐熱性を目指したプロトン交換膜の開発ではポリスチレン、ポリベンゾイミダゾール、ポリパラフェニレンなど脱フッ素系構造の炭化水素系ポリマーの開発が進められている。これらは100℃以上の高温域では水の蒸散によるイオン伝導率の低下を起こすため、従来のパーフルオロスルホン酸系高分子のプロトン交換膜における問題を解決するものではない。

## 【0006】

そこで、水に依存しないプロトン伝導体の開発が求められており、様々な無水プロトン伝導体が提案されている。例えば、ヒドロキシル基を含有しない溶媒和ポリマー（例えばポリエチレンオキシド（PEO）、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、又はポリ

## 【0007】

一方、イミダゾールやピラゾールなどの塩基性物質が高いプロトン伝導性を発現することが知られている。これら塩基性物質の塩（Im/HTFSI他）もまたプロトンの高い伝導が観測される。イミダゾール塩は結晶固体中においても導電性を示し、さらに融点以上の温度域ではそれ以上の高導電性を示しており、プロトン自己解離性の性質を有すると考えられている（非特許文献1）。

## 【0008】



最近これらのプロトン伝導性塩基物質からなるイオン性液体が還元耐性に優れ分解電圧が高く、安全性、広い温度範囲で液体の性状を示すことから二次電池（非特許文献2）、電気二重層キャパシタ（非特許文献3）、色素増感型太陽電池（非特許文献4）などの各種電気化学デバイスの電解質として検討されている。

【0009】

イオン性液体の主な特徴としては、

（1）常温付近で液体であるが高温においても蒸気圧を示さない（不揮発性）。

（2）凝固点が低く $-80^{\circ}\text{C}$ においても凍結しないものが存在する。

（3）不燃性である。

（4）常温付近で化学的に安定なものが多い。

（5）高分子材料の添加によりPolymer-in-salt型の固体電解質を形成する。

10

が挙げられる。イオン性液体のこうした特長を生かして広い温度領域でイオン伝導を実現することが可能となる。

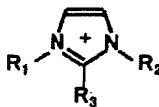

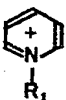
【0010】

以下に示す表1にて、各種のカチオン、アニオンの組み合わせにより、広い温度範囲において液体性状を示すイオン性液体の例を示す。

【0011】

【表1】

20

分類	B <sup>+</sup>	Name	R1	R2	R2	X <sup>-</sup>	m.p (°C)	分解温度 (°C)
比較	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>	NaCl KCl	—	—	—	Cl Cl	803 772	— —
イミダゾリウム		MMIM	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	Cl	125	—
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	Cl	87	—
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	NO <sub>2</sub>	55	—
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	NO <sub>3</sub>	38	—
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub>	室温	—
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	AlCl <sub>4</sub>	7	—
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	BF <sub>4</sub>	6	300
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	-3	400
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	-9	—
		EMIM	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	-14	—
		PMMIM	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	-81	—
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	Cl	65	—
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	PF <sub>6</sub>	室温	—
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	NO <sub>3</sub>	室温	—
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	16	350
		BMIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	BF <sub>4</sub>	—	300
		OMIM	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	PF <sub>6</sub>	室温	—
		OMIM	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	CH <sub>3</sub> -	—	BF <sub>4</sub>	室温	—
イミダゾリウム		アルカリ水で、加水分解 $\begin{array}{c} \text{R}_2-\text{CON} \\ \text{R}_1 \quad \text{N-H} \\ \text{R}_3 \end{array}$ シアミンのモノアミド					—	—
ピリジニウム		N-bupy	ブチル	—	—	BF <sub>4</sub>	室温	—
第四アンモニウム	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\   \\ \text{R}_2-\text{N}^+-\text{R}_4 \\   \\ \text{R}_3 \end{array}$		R1~R3 ブチル	R4 メチル		ハラルトインスルホネート	62	
ホスホニウム	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\   \\ \text{R}_2-\text{P}^+-\text{R}_4 \\   \\ \text{R}_3 \end{array}$		R1~R3 フェニル	R4 オクチル		ハラルトインスルホネート	70	

## 【0012】

こうしたイオン性液体の特徴を生かし、プロトン伝導体としての検討もなされている。例えば特許文献1には、アゾール系列に属する特定の窒素ベース物質 (nitrogen bases) に注目し、これら窒素ベース物質とスルホンイミドを中心とした酸の付加塩との二元混合物がプロトン伝導体となることが示されており、ディスプレイなどの電気化学素子への応用が提案されている。また、特許文献2には、酸と非水性両性材料からなるプロトン伝導体が開示されている。これらのプロトン伝導体では酸・塩基のモル比を変えることにより大きく伝導度が増加する。例えば、イミダゾール／イミダゾリウムトリフラート (モル比 3 : 1) の二元混合物の場合、伝導率は 25℃ にて  $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  以上で無水プロトン伝導体を構成する。しかしながら、電池電解質としての応用には一桁以上の伝導度の向上が求められる。

## 【0013】

また、イミダゾール／硫酸系でナフィオンを超えるプロトン伝導が報告されている (非特許文献5)。これは酸・塩基モル比で 1 : 9 のところにプロトン伝導のピークが存在する。しかしながら、強い酸性液体であるため FC 用として用いるにはハンドリング上の課題がある。

## 【0014】

【特許文献1】特表2000-508114号公報

【特許文献2】特表2000-517462号公報

【非特許文献1】K. D. Kreuerら、Solid State Ionics、94巻、55項、1997年

【非特許文献2】R. T. Carlinら、J. Electrochem. Soc. 141巻、L73項、1994年

【非特許文献3】C. Nanjundiahら、J. Electrochem. Soc. 144巻、3392項、1999年

【非特許文献4】N. Papageorgiouら、J. Electrochem. Soc.、143巻、3099項、1996年

【非特許文献5】K. D. Kreuerら、Electrochimica Acta、43巻、1281項、1998年

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような状況に鑑みてなされたものであり、水の存在に依存せず高いプロトン伝導性を発現するとともに、燃料電池用のプロトン交換体として安定で好適に用いることのできるイオン性液体からなるプロトン交換体、プロトン交換膜及びこれを用いた燃料電池を提供することを本発明の解決すべき課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

本発明者らは、上記課題を解決する目的で鋭意検討を進めた結果、ある種のイオン性液体を用いたプロトン交換体が広い温度範囲において水の存在に依存せず高いプロトン伝導性を発現し、優れた燃料電池用プロトン交換体を提供することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

すなわち、本発明のプロトン交換体は、塩基性物質と有機酸との酸塩基反応により得られるイオン性液体を有することを特徴とする（請求項1）。

【0018】

つまり、有機酸は選択の幅が広く、酸／塩基のモル比の広い範囲に対して高いプロトン伝導性を発現するので、燃料電池用のプロトン交換体として好適に用いることのできるプロトン交換体を提供できる。なお、本明細書における「イオン性液体」とは90℃以下の融点をもつ化合物であり、好ましくは70℃以下の融点をもつ化合物であり、より好ましくは25℃以下の融点をもつ化合物である。

【0019】

前記塩基性物質と前記有機酸とが等モル混合されていることが好ましい（請求項2）。本構成によれば、イオン性液体は中性の塩より形成されるために、熱安定性、ハンドリング性に優れ、かつ、低融点、プロトン伝導能により、燃料電池用に好適に用いることのできるプロトン交換体を提供できる。なお、塩基性物質及び有機酸は等モル反応させることで中和ができる。また、前記有機酸が前記塩基性物質に対してモル基準で過剰に存在することも好ましい（請求項3）。

【0020】

また、前記塩基性物質及び前記有機酸の少なくとも一方は20℃以下の融点をもつことが好ましい（請求項4）。広い温度範囲で液体の性状を示し、高いプロトン伝導性を発現することができる。

【0021】

本発明のプロトン交換体は疎水性であることが好ましい（請求項5）。プロトン交換体を一部分でも疎水性にすることでカソードにおいて生成する水に対する溶出を抑制でき、燃料電池に適用した場合の寿命を大幅に延長することができる。なお、「プロトン交換体が疎水性である」とは等量の水（20℃）と混合攪拌しても相分離することをいう。

【0022】

10

20

30

40

50

更に、前記塩基性物質は環式化合物であることが好ましい（請求項 6）。本構成によれば、塩基性物質を環式化合物とすることで、イオン性液体の分子内に複数のプロトン伝導サイトを有することができるので高いプロトン伝導性を発現し、燃料電池用としてさらに好適なプロトン交換体を提供することができる。

【0023】

そして、前記塩基性物質は含窒素化合物であることも好ましい（請求項 7）。前記含窒素化合物としてはイミダゾール骨格、ピラゾール骨格及び／又はトリアゾール骨格をもつ化合物であることが好ましく（請求項 8）、1 以上のアルキル基をもつことがより好ましい（請求項 9）。特にこのアルキル基はメチル基であることが好ましい（請求項 10）。

【0024】

具体的に好ましい前記含窒素化合物としては 1-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチルピラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、5-メチル-ベンゾイミダゾールからなる群から選択される 1 以上の化合物である（請求項 11）。

【0025】

また、前記有機酸はカルボン酸であることが好ましい（請求項 12）。

【0026】

そして、高分子化合物からなるゲル化材料を有することが好ましい（請求項 13）。本構成によれば自己保持性のあるプロトン交換体を得ることができる。このゲル化材料は極性基を含有することが好ましい（請求項 14）。本構成によればプロトン伝導能が向上し高性能の燃料電池を得ることができる。また、前記イオン性液体に複合化される補強材を有することも好ましい（請求項 15）。本構成によれば、高強度で薄い膜のプロトン交換体が得られ燃料電池の出力を向上することができる。

【0027】

本発明の酸塩基反応の特徴につき更に詳細に説明する。例えば酢酸（以下 AA と略す）とメチルイミダゾール（以下 MI と略す）とを等モル混合した場合は、酸・塩基中和反応を起こし塩を形成する。本発明者等は、AA と MI との等モル混合物は、中和塩を形成していることを確認した。等モル混合物は、イオン性液体特有の高温熱安定性を示す。また、AA に対する MI の組成比（モル比）を適宜変化させても、低融点のイオン性液体が得られるので、これをプロトン伝導媒体として用いることができる。

【0028】

上記のように、本発明の燃料電池用プロトン交換体に用いられるイオン性液体の考え方は、モル比の設定により酸・塩基反応で低融点の液状物質を設計し、これをプロトン伝導媒体として用いる点に特徴がある。この点で、本発明の場合のイオン性液体の設計は、式（ $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$ ）に示されるような、融点（ $T_m$ ）を低下させるためにクーロン相互作用（ $\Delta H_m$ ）を低下させ、エントロピー（ $\Delta S_m$ ）を増大させるといった、通常 of イオン性液体の考え方とは基本的な思想を異にするものである。

【0029】

更に上記課題を解決する本発明のプロトン交換膜は、前述のプロトン交換体からなることを特徴とする（請求項 16）。そして、上記課題を解決する本発明の燃料電池は、前述のプロトン交換膜からなる高分子固体電解質と該高分子固体電解質の両面を挟持する反応極と該反応極を挟持するセパレータとからなる燃料電池セルを複数積層したことを特徴とする（請求項 17）。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下に本発明のプロトン交換体、プロトン交換膜及び燃料電池について実施形態に基づき詳細に説明する。プロトン交換体は液状乃至固体（ゲル）状である。プロトン交換膜はプロトン交換体を何らかの方法で固体（ゲル）状とし製膜したものである。燃料電池はそのプロトン交換膜を電解質に採用したものである。

【0031】

10

20

30

40

50

### (プロトン交換体)

本発明のプロトン交換体について実施形態に基づき以下詳細に説明する。本プロトン交換体は、フィルム状に形成されたプロトン交換膜であっても、イオン性液体をU字管等に充填した形態でもよく、その形態は、使用目的に応じ適宜選択される。燃料電池に用いる場合には製膜し、プロトン交換膜とすることが望ましい。

#### 【0032】

本実施形態のプロトン交換体は、塩基性物質と有機酸の酸塩基反応により得られるイオン性液体から構成される。ここで酸塩基反応とは酸と塩基を、溶解乃至は混合して反応させることを言う。

#### 【0033】

塩基性物質及び有機酸は混合することで中和していること又は有機酸が塩基性物質よりもモル基準で過剰に存在することが好ましい。また、イオン性液体の割合はプロトン交換体の全体を基準として80質量%以上、好ましくは90質量%以上である。この範囲内ではプロトン伝導度が向上する。

#### 【0034】

プロトン交換体は常温、無加湿状態において $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  (室温) 以上のプロトン伝導度を有することが、より好ましい。

#### 【0035】

塩基性物質としては有機塩基が例示できる。具体的には環式化合物が挙げられる。塩基性を示す原子に特に限定はないが、少なくともN原子を2個以上含むものが好ましい。塩基性物質は、プロトン交換能を備えることが好ましい。

#### 【0036】

環式化合物である塩基性物質の具体例としては、アクリジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、カルバゾール、シンノリン、ジベンゾフラン、1, 10-フェナントロリン、フェノチアジン、フラボン、キノリン、イソキノリン、クマリン、プリン、ベンゾフラン、インドール、チオナフタレン、s-トリアジン、s-トリチアン、ピリアジン、ピリミジン、1, 3, 4-チアジアゾール、4H-ピラン、ピリジン、イミダゾール、ピラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラジン、ピレン、ピリダジン、ピペリジン、2-ピラゾリン、ピラゾリジン、3-ピロリン、ピロリジン、1, 3-ジオキサラン、シクロペンタン、フラン、ピロール、p-ジオキサン、モルフォリン、キノキサリン、4, 4'-トリメチレンジピリジン、ピペラジン、4, 4'-トリメチレンジピペリジン、1-(3-アミノプロピル)-イミダゾール、1, 3, 5-トリアゾールなどや、これら環式化合物の水素が一部アルキル基で置換された化合物が挙げられる。アルキル基は直鎖状、分岐状を問わない。アルキル基の炭素数は1~4が好ましく、1(メチル基)又は2(エチル基)が更に好ましく、メチル基が特に好ましい。上記例示の化合物は、1種類を単独で用いてもよく、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0037】

上記例示の環式化合物のうち、ピラゾール、2-ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、1, 3, 5-トリアジン、ベンゾイミダゾール、プリン、シンノリン、キノキサリン、1, 10-フェナンスロリン及びこれら化合物のアルキル置換物体が熱安定性、疎水性に優れているため、さらに好ましい。

#### 【0038】

有機酸は芳香族系、脂肪族系炭化水素を骨格に持つプロトン解離基を有する化合物であり、好ましくはCOOH基やOH基などの少なくともプロトン解離基がC、H、Oより構成されるものである。具体的な有機酸としては芳香族系、脂肪族系炭化水素を骨格に持つモノカルボン酸、ジカルボン酸などのカルボン酸が挙げられる。カルボン酸の具体例として

10

20

30

40

50

は蟻酸、酢酸、プロピオン酸、フマル酸、フタル酸等が挙げられる。これらの酸のうち好ましいものは蟻酸、酢酸、プロピオン酸である。これらは混合して使用してもよい。有機酸は一般的な低分子でもよいのは当然のこと、重合体を形成する単量体でもよく、また重合体であってもよい。

【0039】

ここで、塩基性物質及び有機酸共に20℃以下の融点をもつものが好ましい。例えば、ギ酸（融点8.4℃）／1-メチルイミダゾール（融点-60℃）である。

【0040】

イオン性液体は、前述したように室温付近の温度において、融点を有するイオンのみで構成される物質である。イオン性液体の融点は主に有機カチオンの非対称構造による構造歪みにより決まる。塩基性物質として、イミダゾリウム、ピリジニウム、アンモニウム、フォスホニウムなどの非対称カチオンを用いることで多くの材料設計が可能である。

10

【0041】

更に本プロトン交換体は水への溶解性を低下させるために疎水性であることが好ましい。本実施形態のプロトン交換体に疎水性を付与するには、▲1▼プロトン交換体に疎水性化合物を添加する、▲2▼プロトン交換体中で疎水性化合物を重合する等により達成できる。プロトン交換体中で疎水性化合物を重合させる方法は特に限定しないが、重合基を有する場合には適正な重合開始剤（熱重合、光（紫外線）重合）や、高エネルギー線の単独照射によって重合反応を進行させたりできる。反応制御の容易さから光重合を採用することが好ましい。その他にも高分子量の疎水性化合物をプロトン交換体中に溶解させ、X線、ガンマ線、紫外線等の高エネルギー線の照射で架橋させることでプロトン交換体中に疎水性化合物を導入できる。

20

【0042】

添加する疎水性化合物としては長鎖アルキル化合物、ワックス、シリコン化合物（シリコン（メタ）アクリレート重合体等）、フッ素化合物（フルオロ（メタ）アクリレート重合体、長鎖アルキルアクリレート重合体、ポリブタジエンウレタン（メタ）アクリレート重合体、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミドを含有するイオン性液体等）や、それら化合物にビニル基、（メタ）アクリル基等の重合基を結合させた化合物が挙げられる。これらは2種類以上混合して使用してもよい。

【0043】

疎水性化合物のうち好ましいものはシリコン化合物（シリコン（メタ）アクリレート重合体等）、フッ素化合物（フルオロ（メタ）アクリレート重合体等）、長鎖アルキル化合物（アルキルエーテル、アルキルエステル、アルキル（メタ）アクリレート重合体等）、ポリブタジエンウレタン（メタ）アクリレート重合体、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミドなどである。

30

【0044】

本実施形態のプロトン交換体は、ゲル電解質、またはポリマー電解質としても有用である。また、本実施形態のプロトン交換体を燃料電池のプロトン交換膜として採用する場合でも形態安定性が高い方が好ましい。例えば、液状のプロトン交換体にゲル化剤を加えてゲル化したり、補強材中に液状のプロトン交換体を浸漬させることでプロトン交換体の形態安定性を向上できる。

40

【0045】

ゲル化剤としては▲1▼光や熱で重合可能なモノマー、▲2▼ポリイオンコンプレックスを形成可能な化合物、▲3▼熱可塑性高分子、▲4▼イオン交換樹脂等が挙げられる。

【0046】

▲1▼に使用可能なモノマーとしては紫外線硬化性モノマーが好ましい例として挙げられる。紫外線硬化性樹脂としては光重合型及び光架橋型が挙げられる。前者のモノマーとしては（メタ）アクリレート系、ビニル系、ナイロン系、エン付加反応系、不飽和ポリエステル系が挙げられる。後者の例としては、金属イオン重クロム酸型、光2量化型が挙げられる。このうち（メタ）アクリレート系、ビニル系が好ましい。必要に応じて多官能の（

50

メタ) アクリレートを使用してもよい。

【0047】

紫外線硬化に使用される重合開始剤は、ベンゾインエーテル系、ケタール系、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系が挙げられる。これらは混合して使用してもよい。これらのうちベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系が好ましい。

【0048】

▲2▼のポリイオンコンプレックスを形成可能な化合物としては、ポリカチオンとポリアニオンとの組み合わせが例示できる。ポリカチオンとしてはポリアクリル酸アミド塩が例示でき、ポリアニオンとしてはポリアクリル酸塩が例示できる。

【0049】

▲3▼の熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、前述した疎水性化合物として例示した重合体が好ましいものとして例示できる。

【0050】

▲4▼のイオン交換樹脂は特に限定されない。例えば、ナフィオン(商標)のようなフッ素系イオン交換膜が挙げられる。これらイオン交換樹脂中に液状の本実施形態のプロトン交換体を含有させる。本発明者らは、ナフィオン膜中における水の存在がプロトンに対する塩基として働いていることに着目し、種々のイオン性液体がプロトン伝導媒体として有用であることを見出すとともに、さらに広い範囲で液体の性状を示す非水溶性(水不溶性)イオン性液体を基本構造に取り込んだプロトン交換体が燃料電池用プロトン交換体として優れていることを見出した。すなわち、イオン性液体を水の代わりに用いることで、水をプロトン伝導媒体として用いることが不可能な温度領域においてもプロトン交換体を使用可能になった。その場合に、疎水性を有するイオン性液体が、燃料電池用プロトン交換体として優れていることを見出した。

【0051】

ゲル化剤は極性基を含有することが望ましい。例えば、極性基としてカルボキシル基、金属塩、リン酸、スルホン酸等が挙げられる。好ましいゲル化剤としては極性基をもつ(メタ)アクリレート重合体や窒素を含有するビニル化合物(ビニル-2-ピロリドン、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール等)の重合体が挙げられる。これらは2種類以上混合して使用してもよい。更に、極性基をもつ好ましいゲル化剤としては、カルボキシル基含有(メタ)アクリレート重合体、リン酸基含有(メタ)アクリレート重合体、スルホン酸基含有(メタ)アクリレート重合体が例示できる。

【0052】

ゲル化剤の含有割合はプロトン交換体全体を基準として3質量%を超え20質量%以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは5~15質量%の範囲である。この範囲内ではプロトン伝導度への影響がほとんどない。

【0053】

また、本プロトン交換体は補強材を有することができる。補強材は固体乃至はゲル状のプロトン交換体に含まれることでプロトン交換体の強度を向上する作用をもつ。なお、前述したゲル化剤と補強材との境界は明確でない場合もあり得るが結果としてプロトン交換体を固体化乃至はゲル化でき、高強度化することができる化合物であればいずれかに含まれる。補強材として典型的なものは、多孔質膜やフィラー等である。補強材の割合はプロトン交換体全体を基準として5質量%以下であり、好ましくは3質量%以下である。この範囲内ではプロトン伝導度へ与える影響がほとんどない。

【0054】

補強材としての具体例を挙げると、電池やコンデンサーにセパレータとして使用されている高分子多孔質膜が挙げられる。多孔質膜の材質としてはレーヨン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、フッ素樹脂等が挙げられ、このうちレーヨン、ポリオレフィン、ポリエステル、フッ素樹脂が好ましい。多孔質膜の形態は不織布、フィルムなどが挙げられ、特に不織布が強度及びプロトン伝導性の観点から好ましい。

【0055】

10

20

30

40

50

プロトン交換体に補強材を複合化する方法は補強材にプロトン交換体を単純に含浸させる方法、重合可能なモノマーを含むプロトン交換体を補強材に含浸させて重合させる方法、イオンコンプレックスを形成可能な化合物を補強材に含浸させる方法が例示できる。重合可能なモノマー及び重合方法、並びにイオンコンプレックスを形成可能な化合物としては前述のゲル化剤で説明したものと同様の化合物が採用できる。イオンコンプレックスを形成する方法としてはポリカチオンを含有するプロトン交換体とポリアニオンを含有するプロトン交換体を接触させることにより行うことができる。

【0056】

(プロトン交換膜)

本実施形態のプロトン交換膜は前述したプロトン交換体を製膜したものである。前述したように補強材やゲル化剤を加えることでプロトン交換体は固体化乃至はゲル化することができるので、固体化乃至はゲル化した及び／又は固体化乃至はゲル化しながら、プロトン交換体を製膜することで本プロトン交換膜が得られる。製膜する方法としては特に限定されず、通常の方法が採用できる。

【0057】

燃料電池用のプロトン交換膜に適用するプロトン交換体は水の存在により溶出しないこと、すなわち、水不溶性であることが好ましい。すなわち、プロトン交換体が疎水性を示すためには最低限、その構成成分のいずれかが、疎水性であることが望ましい。プロトン交換体を水不溶性にする具体的内容はプロトン交換体の欄で説明した通りなので省略する。

【0058】

(燃料電池)

本実施形態の燃料電池は主にPEFCである。本実施形態の燃料電池は燃料電池セルを複数積層したスタックを形成している。そして高分子固体電解質として上述したプロトン伝導性膜を用いる。高分子固体電解質を挟んだ両側の反応電極にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスとを供給するガス供給装置がそれぞれ対応する側のセパレータから接続される。そして燃料ガスとしては水素ガスを用い、酸化剤ガスとして空気を用いることがそれぞれ例示できる。

【0059】

本燃料電池の燃料電池セルは高分子固体電解質の両側を反応電極で挟持した後にさらに拡散層で挟持したMEAの両側をセパレータで挟持した構造をもつ。

【0060】

反応電極については特に限定されず、通常のものである。たとえば、カーボン粉末上に白金や白金のアロイを分散させた触媒を用いることが可能である。たとえば、この触媒をそのまましくは結着剤等と混合して高分子固体電解質表面で製膜することで反応電極を形成できる。反対に電極の表面に前述のプロトン交換体を製膜することもできる。

【0061】

拡散層はたとえば一般的なカーボン粉末と撥水性高分子粉末との混合物を用いることができる。

【0062】

セパレータも一般的に使用されている材質、形態のもので使用できる。セパレータには流路が形成され、その流路には反応ガスを供給するためのガス供給装置が接続されると同時に、反応しなかった反応ガス及び発生した水を除去する手段とが接続される。

【0063】

【実施例】

(プロトン伝導体の疎水性確認)

プロトン伝導体の疎水性は、水と混合攪拌した後、相分離することにより確認した。

【0064】

(プロトン伝導率測定)

プロトン伝導率測定は、交流インピーダンス法により測定した。

10

20

30

40

50



【0065】

【試験1】

有機酸としてのトリフルオロ酢酸（融点 $-15.3^{\circ}\text{C}$ ）、ギ酸（融点 $8.4^{\circ}\text{C}$ ）、酢酸（融点 $16.6^{\circ}\text{C}$ ）、プロピオン酸（融点 $-20.8^{\circ}\text{C}$ ）、フマル酸（融点 $300\sim 302^{\circ}\text{C}$ ；封管中）、マレイン酸（融点 $133^{\circ}\text{C}$ ）、シトラコン酸（融点 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$ ）、コハク酸（融点 $188^{\circ}\text{C}$ ）、安息香酸（融点 $122.5^{\circ}\text{C}$ ）、 $o$ -フタル酸（融点 $191^{\circ}\text{C}$ ；封管中）、サリチル酸（融点 $159^{\circ}\text{C}$ ）及びアクリル酸（融点 $14^{\circ}\text{C}$ ）と、塩基性物質としてのイミダゾールとを不活性ガス雰囲気中で表2に示すモル比で秤量、混合し加熱融解させてイオン性液体としてのプロトン交換体を得た。それらのプロトン交換体についてプロトン伝導度（ $\text{mS cm}^{-1}$ ）を表2（ $23^{\circ}\text{C}$ ）、表3（ $70^{\circ}\text{C}$ ）及び表4（ $120^{\circ}\text{C}$ ）にそれぞれ示す。なお、表2～4中のsとはその温度での生成物が固体であることを示し、s/1とは固体と液体との混合物であることを示す。

10

【0066】

【表2】

23°C	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					s	s	s	s	s	s
ギ酸	0.236	43.1	44	34.3	10.5	10.67	s	s	s	s
酢酸	0	3.7	6.29	5.51	5.5	5.7	s	s	s	s
プロピオン酸	0		2.29	3.53	3.57	4.48	s	s	s	s
フマル酸										s
マレイン酸					s	s	s	s	s	s
シトラコン酸					s	s	s	s	s	s
コハク酸										s
安息香酸				s	s			s		s
$o$ -フタル酸					s	s	s	s	s	s
サリチル酸					s	s	s	s	s	s
アクリル酸			2.52		1.34			s		s

【0067】

【表3】

70°C	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					s	10.12	21.7	31.5	31.8	s
ギ酸		59.1	70.3	57.9	37.1	36.9	37.8	36.9	31.3	s
酢酸		10.11	17.54	20.9	25.5	25.8	30	20.5	s	s
プロピオン酸			6.75	12.11	19.16	20.3	22.5	25.4	s	s
フマル酸										s
マレイン酸					s	s	s	s	16.15	s
シトラコン酸					s	s	s	8.23	s	s
コハク酸										s
安息香酸				s	s			19.45		s
$o$ -フタル酸					s	s	s	s	17.8	s
サリチル酸					s	s	s	s	21.7	s

【0068】

【表4】

50

120℃	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					s	34.1	48.3	59.1	55.6	2.85
ギ酸		72	99.6	87.3	61.5	61.2	61.8	58.7	53.1	2.85
酢酸		19.57	39.8	44.7	53	53.2	61.2	60.7	54.3	2.85
プロピオン酸			13.58	24.5	37.9	42.3	44.8	47.9	44.3	2.85
フマル酸										2.85
マレイン酸					s	s	s	s	33	2.85
シトラコン酸					s	1.165	5.15	19.25	40.9	2.85
コハク酸										2.85
安息香酸				3.25	12.43			43.8		2.85
o-フタル酸					s	s	s	30.3	34.1	2.85
サリチル酸					11.28	15.22	22.9	38.6	44.7	2.85

【0069】

〔試験2〕

有機酸としてのトリフルオロ酢酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、コハク酸、安息香酸、o-フタル酸及びサリチル酸と、塩基性物質としての1-メチルイミダゾールとを不活性ガス雰囲気中で表5に示すモル比で秤量、混合し加熱融解させてイオン性液体としてのプロトン交換体を得た。それらのプロトン交換体についてプロトン伝導度 ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) を表5 (23℃)、表6 (70℃) 及び表7 (120℃) にそれぞれ示す。なお、表5～7中のsとはその温度での生成物が固体であることを示し、s/1とは固体と液体との混合物であることを示す。

20

【0070】

〔表5〕

23℃	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					s	s	12.67	16.5	13.75	0.006
ギ酸	0.236	42.4	42.9	38.6	20.8	17.18	13.27	8.93	4.37	0.006
酢酸	0	4.82	7.47	6.89	4.46	2.55	1.692	0.95	0.464	0.006
プロピオン酸	0		3.08	4.59	1.89	1.11	0.74	0.511	0.269	0.006
フマル酸								s		0.006
マレイン酸					s	s	s	s/l	s/l	0.006
シトラコン酸					s	s	s	1.9	11.1	0.006
コハク酸								1.3		0.006
安息香酸				s	0.505			0.8		0.006
o-フタル酸					s	s	s	6.5	8.08	0.006
サリチル酸					s	s	s	s	6.32	0.006
アクリル酸			0		2.65			1.641		0.006

【0071】

〔表6〕

70℃	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					13.9	25.9	30.4	29.8	24.7	0.012
ギ酸		60.5	71.8	63.8	39.1	31.1	23	14.98	6.92	0.012
酢酸		12.4	20.1	24.5	11	5.69	3.77	2.22	0.872	0.012
プロピオン酸			7.72	12.58	5.09	2.99	1.804	1.143	0.555	0.012
フマル酸								s		0.012
マレイン酸					s	s	s	s/l	s/l	0.012
シトラコン酸					2.58	s	12.02	9.8	21	0.012
コハク酸										0.012
安息香酸				s	2.55			1.622		0.012
o-フタル酸					s	s	10.66	16.46	17.91	0.012
サリチル酸					s	s	s	3.37	12.07	0.012

【0072】

【表7】

120℃	塩基性物質／(塩基性物質＋有機酸):モル比									
	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
トリフルオロ酢酸					31.7	41.2	44.5	40.6	30.9	0.0272
ギ酸		69	92.5	85.4	51.4	41.5	29.3	19.38	8.67	0.0272
酢酸		22.3	36.6	40.8	17.12	10.32	6.12	3.34	1.276	0.0272
プロピオン酸			12.91	21.1	8.18	4.92	2.89	1.684	0.786	0.0272
フマル酸								s		0.0272
マレイン酸					s	s	s	s/l	s/l	0.0272
シトラコン酸					s	s	s	13.2	15.91	0.0272
コハク酸										0.0272
安息香酸				6.03	5.57			2.48		0.0272
o-フタル酸					7.45	16.03	24.3	19.38	8.67	0.0272
サリチル酸					12.34	17.1	19.44	20.8	17.2	0.0272

【0073】

【結果】

試験1及び2の結果から、プロトン伝導度は温度が高くなるほど向上することが判った。そして、有機酸として好ましい化合物は、室温（23℃）でもプロトン伝導性を示すギ酸、酢酸、プロピオン酸、シトラコン酸、コハク酸、安息香酸、o-フタル酸、サリチル酸及びアクリル酸であった。特に、ギ酸、酢酸及びプロピオン酸が高いプロトン伝導度を示した。

40

【0074】

塩基性物質としてはイミダゾール及び1-メチルイミダゾールについて、いずれが優れているかは組み合わせる有機酸及び有機酸との混合比によって一概にいえませんが、どちらを採用しても優れたプロトン伝導度を示した。イミダゾールは70℃及び120℃にて（塩基性物質）／（塩基性物質＋有機酸）の値が0.5以上にて1-メチルイミダゾールよりもプロトン伝導度が高いものが多かった。

【0075】

好ましい組み合わせとしては、ギ酸及びイミダゾール、ギ酸及び1-メチルイミダゾールである。（塩基性物質）／（塩基性物質＋有機酸）の値は0超0.5未満が好ましく、0.05以上0.2以下がより好ましく、0.05以上0.1以下が特に好ましい。

50

【0076】

そして、酢酸及びイミダゾールの組み合わせも好ましい。(塩基性物質)/(塩基性物質+有機酸)の値は室温時のプロトン伝導度を重視すると、0超0.7未満が好ましく、0.1以上0.6以下がより好ましい。70℃及び120℃の結果からは、(塩基性物質)/(塩基性物質+有機酸)の値として、より高い値(70℃で0.7以下程度、120℃で0.9以下程度)まで採用することができる。23℃～120℃までのすべてを考慮すると、0.5以上0.6以下が好ましい。

【0077】

また、酢酸及び1-メチルイミダゾールの組み合わせも好ましい。(塩基性物質)/(塩基性物質+有機酸)の値は、0超0.6未満が好ましく、0.05以上0.5以下がより好ましく、0.1以上0.2以下が特に好ましい。

10

【0078】

〔試験3〕

有機酸としては酢酸(AA)を用い、塩基性物質としてのイミダゾールに代えて、4-メチルイミダゾール(4MI)、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MI)、1-メチルピラゾール(1MP)、1-2-4-トリアゾール(Tr)、5-メチルベンゾイミダゾール(5MBI)をそれぞれ用いた以外は、試験1と同様の操作を行い、イオン性液体としてのプロトン交換体を作成した。得られたプロトン交換体のプロトン伝導度( $\sigma/S\text{cm}^{-1}$ )を表8に示す。

【0079】

〔試験4：従来例〕

AA/1MIに代えて、ビス(トリフルオロメタンスルホンル)イミド酸(HTFSI)とイミダゾール(Im)を用いた以外は、試験1と同様の操作を行いプロトン交換体を得た。室温(23℃)では固体でありイオン性液体ではなかった。得られたプロトン交換体のプロトン伝導度( $\sigma/S\text{cm}^{-1}$ )を表8に示す。

20

【0080】

【表8】

酸/塩基の組み合わせ	モル比	温度 (°C)	プロトン伝導度 ( $\sigma/S\text{ cm}^{-1}$ )
AA/4MI	9:1	23	$6.1 \times 10^{-3}$
	5:5	23	$3.5 \times 10^{-3}$
	5:5	70	$1.5 \times 10^{-2}$
	8:2	70	$1.8 \times 10^{-3}$
AA/2E4MI	9:1	23	$7.7 \times 10^{-3}$
	5:5	23	$4.3 \times 10^{-3}$
	5:5	70	$2.1 \times 10^{-2}$
	8:2	70	$1.0 \times 10^{-3}$
AA/1MP	9:1	23	$7.8 \times 10^{-3}$
	5:5	23	$4.6 \times 10^{-3}$
	5:5	70	$2.2 \times 10^{-2}$
	8:2	70	$1.9 \times 10^{-3}$
AA/Tr	9:1	23	$3.5 \times 10^{-3}$
	5:5	23	$2.3 \times 10^{-3}$
	5:5	70	$9.5 \times 10^{-3}$
	8:2	70	$8.9 \times 10^{-4}$
AA/5MBI	9:1	23	$9.2 \times 10^{-4}$
	5:5	23	$3.5 \times 10^{-4}$
	5:5	70	$8.5 \times 10^{-4}$
	8:2	70	$1.1 \times 10^{-4}$
HTFSI/Im	5:5	23	固体
	5:5	70	$9.5 \times 10^{-3}$

【0081】

〔結果〕

試験3の結果から、塩基性物質として種々の化合物を採用することができることが判った。また、試験4に示す従来例の結果から、本発明のプロトン交換体は従来例よりもプロトン伝導度に優れることが判った。

〔試験5〕

イオン性液体AA/1MI（モル比5:5）10部中にゲル化剤（モノマーとしてのメタクリル酸メチル（MMA）20部と架橋剤としてのエチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）0.04部、重合開始剤としてのアゾビスブチロニトリル（AIBN）0.03部）を加えた溶液を厚さ（0.5mm）のスペーサーを介し対向するガラス板の間に注入した後、加熱する事によってラジカル重合反応が進行し、プロトン交換膜（プロトン交換体）を得た。プロトン伝導度及び疎水性の結果を表9に示す。

【0082】

〔試験6〕

イオン性液体AA/1MI（モル比5:5）100部にゲル化剤（モノマーとしてのブトキシエチルアクリレート）を20部、架橋剤としてのトリメチロールプロパントリメタクリレート0.4部、重合開始剤としてのベンゾフェノン0.4部を予め溶解したものを添加し、紫外線（80Wcm<sup>-1</sup>の紫外線ランプ×2本）を10分間以上照射することにより重合しプロトン交換膜（プロトン交換体）を得た。プロトン伝導度と疎水性の結果を表9に示す。

【0083】

## 〔試験 7〕

イオン性液体 AA/1MI (モル比 5 : 5) 100 部に、ゲル化剤 (極性基を導入したモノマーとしての 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 20 部、重合開始剤としての イソブチルベンゾインエーテル 0.4 部とを予め溶解したもの) を添加し、上記と同様に紫外線を照射し重合した。プロトン伝導度と疎水性の結果を表 9 に示す。

〔0084〕

## 〔試験 8〕

補強材としてのポリテトラフルオロエチレン製のシート (厚さ  $70\ \mu\text{m}$ 、比重 0.57) を使用した。これに AA/1MI (モル比 5 : 5) 100 部中にゲル化剤 (ポリエーノリチオール (アデカオプトマー BY-300 : 旭電化製) 20 部) を溶解したものを、含浸した。これにシートの両面から上記と同様に紫外線を照射して硬化させた。プロトン伝導度と疎水性の結果を表 9 に示す。

10

〔0085〕

〔表 9〕

	温度 (°C)	プロトン伝導度 ( $\sigma/S\ \text{cm}^{-1}$ )	疎水性
試験 5	23	$3.8 \times 10^{-3}$	疎水性
試験 6	23	$3.5 \times 10^{-3}$	疎水性
試験 7	23	$3.7 \times 10^{-3}$	疎水性
試験 8	23	$2.8 \times 10^{-3}$	疎水性

〔0086〕

表 9 から明らかなように、本発明のプロトン交換体は、高分子マトリクスとゲルを形成して膜状のプロトン交換膜に成形しても室温で十分なプロトン伝導率を示すとともに、プロトン交換膜はいずれも疎水性を示し、燃料電池用プロトン交換体として利用できることが判った。

〔0087〕

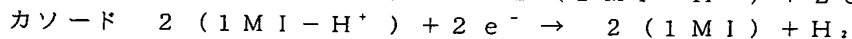
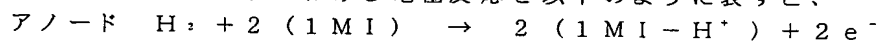
(燃料電池)

本発明の燃料電池用プロトン交換体の燃料電池としての評価法について説明する。試験 2 (AA : 1MI = 9 : 1 (モル比)) のプロトン交換体に対の白金電極を浸し、一方の電極に水素および窒素を吹き込んだ場合、窒素を吹き込んだ場合には電流値がほとんど確認できないのに対して、水素を吹き込んだ場合には、電流値はセル電圧に比例し、対極において気泡が確認された。このことから、アノード ( $\text{H}_2$  を吹き込んだ作用極) では燃料電池反応が起きていることが確かめられる。この結果は AA/1MI 複合体がプロトン伝導性を示すことを意味しているとともに、 $\text{H}_2$  が Pt 電極、AA/1MI 複合体電解質溶液において電極活物質として存在していることを示している。またセル電圧に対する電流値の直線性からも、AA/1MI 複合体 |  $\text{H}_2$  | Pt において平衡が成立しており、水素電極としての安定な電位を与えることが明らかになった。

30

〔0088〕

アノード、カソードにおける電極反応を以下のように表すと、



となり、電極上と電極間の活性プロトンは  $1\text{MI}-\text{H}^+$  の形で存在すると考えられる。図 1 に示すようにアノードに水素、カソードに酸素を吹き込んだ場合、開放起電力 0.9 V、短絡電流  $350\ \mu\text{A}$  を得た。

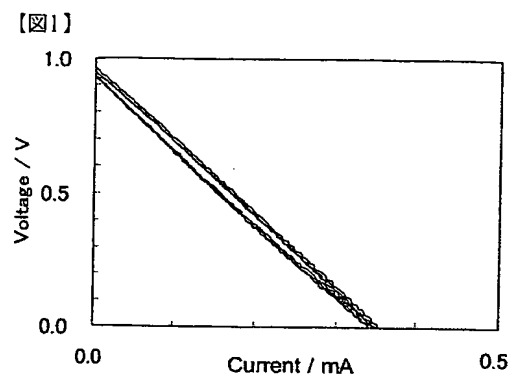
40

このことからカソードにおいて  $\text{O}_2$  ガスをフローした場合は上記のアノードとカソードの電極反応が安定に継続して起こり、燃料電池としての機能を発現する事が確認できた。

〔図面の簡単な説明〕

〔図 1〕実施例において作成した簡易燃料電池の電流電圧特性を示したグラフである。

50



フロントページの続き

(72)発明者 大澤 利幸

京都府京都市下京区中堂寺南町134 株式会社関西新技術研究所内

(72)発明者 松田 敏彦

京都府京都市下京区中堂寺南町134 株式会社関西新技術研究所内

Fターム(参考) 5G301 CD01 CE01

5H026 AA06 BB08 EE17 EE18 HH08

